

## اثر افزودنیهای ایتريم و لانتانيم بر خواص الكترونيكي نانو ساختار اكسيد اينديم با استفاده از روش اسپري پايروليز ومحاسبات اصول اوليه

حسين اصغرهنماي علي آباد<sup>1,2</sup>، سيد محمد حسيني<sup>1</sup>، محمد مهدي باقري محققي<sup>3</sup>، عباس يوسفی<sup>4</sup>

<sup>1</sup>گروه فيزيك دانشگاه فردوسي مشهد

<sup>2</sup>گروه فيزيك دانشگاه تربيت معلم سبزوار

<sup>3</sup>گروه فيزيك دانشگاه علوم پايه دامغان

<sup>4</sup>موسسه تحقيقاتي پرتاووس-شرکت لعاب مشهد

چكیده- اثر افزودنیهای ایتريم و لانتانيم بر خواص الكترونيكي نانو ساختار اكسيد اينديم با استفاده از دو روش اسپري پايروليز و تقريب چگالي موضعي ( $LDA+U$ ) در چارچوب نظريه تابعي چگالي ( $DFT$ ) مطالعه شده است. گاف انرژي بدست آمده از روش اسپري پايروليز براي اكسيد اينديم،  $4.1 eV$  است كه در اثر افزودنیهای ایتريم و لانتانيم به ترتيب به  $4.3eV$  و  $4.05eV$  افزايش و کاهش می يابد. گاف انرژي بدست آمده از نظريه تابعي چگالي براي اكسيد اينديم،  $1.43 eV$  است كه در اثر افزودنیهای ایتريم و لانتانيم به ترتيب به  $1.88eV$  و  $1.24eV$  افزايش و کاهش می يابد. نتايج بدست آمده در توافق كامل با نتايج ديگران است.

كليد واژه- نانو ساختار اكسيد اينديم، اسپري پايروليز، نظريه تابعي چگالي، گاف انرژي

### 1- مقدمه

. خواص الكترونيكي اكسيد اينديم همراه باناخالصي اكسيد- های ( $Zn, Cd, Ga, Sn$ ) توسط فريمن (Freeman) و همكارانش گزارش شده است [4]. نتايج آنها نشان می دهد كه در اثر افزودن قلع به اكسيد اينديم چگالي حاملها افزايش يافته و اين تركيب نيمرسانای نوع  $n$  می گردد و گاف انرژي آن نيز بواسطه اثر برشتين موس- ( $Burstein-Moss$ ) افزايش می يابد. بيشتر نتايج بدست آمده تاكنون، تجربی بوده كه در اين مقالات اثر اكسيدهای  $Ga, Sn, Cd, Al, Sb$  بر اكسيد اينديم بررسی شده است، كه در اثر افزودن اين ناخالصي ها، اين تركيب نيمرسانای نوع  $n$  شده و گاف انرژي افزايش می يابد [5,6].

اكسيدهای رسانای شفاف ( $TCOs$ ) مانند اكسيد اينديم در دو دهه گذشته مورد توجه زيادی قرار گرفته اند، بطوريكه از آنها در نمايشگرهای تخت، سلولهای خورشیدی و پنجره های گسيل پايين استفاده می شود. با افزودن قلع به اكسيد اينديم، هدايت الكتريكي و شفافيت آن در ناحيه نور مرئی به شدت افزايش يافته بطوريكه از آن بطور گسترده ای در الكترودهای شفاف و فن آوري نمايشگرها استفاده می شود. تقاضاها براي تهيه تركيباتي با خواص الكتريكي و اپتيكي بهينه در حال افزايش است. بنابراین سعی بر اين است كه با افزودن ناخالصي های مناسب به اين هدف برسيم. خواص ساختاری و الكترونيكي اكسيد اينديم به صورت نظري توسط بعضياز گروههای تحقيقاتي بدست آمده است [1-3]

و همکارانش معرفی شده است، استفاده کرده ایم [8]. در روش LDA+U<sup>SIC</sup> انرژی کل به صورت زیر نوشته می شود:

$$E = E_0 + E_{LDA+U^{SIC}} \quad (1)$$

که در اینجا:

$$E_{LDA+U^{SIC}} = \frac{U - J}{2} (N - \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2) \quad (2)$$

$N$  تعداد کل الکترونها بوده و  $n_{m,\sigma}$  اشغال اوربیتال  $m$  با اسپین  $\sigma$  می باشد. برای تعیین پتانسیل هوبارد ( $U$ )، در ابتدا محاسبات را با تقریب LDA ( $U_{\text{eff}}=0\text{eV}$ ) انجام دادیم. در این تقریب موقعیت نوارهای In-4d مطابق شکل 1، در محدوده  $-12\text{ eV}$  قرار دارد، ولی با توجه به موقعیت این نوارها در طیف تجربی که در موقعیت  $-15\text{ eV}$  قرار دارند [9]، مقدار  $U$  را در تقریب LDA+U آنقدر تغییر می دهیم تا موقعیت نوارهای In-4d مطابق شکل 1 در محدوده  $-15\text{ eV}$  قرار گیرد. در این حالت  $U_{\text{eff}}=8.98\text{eV}$  بدست می آید، که محاسبات این مقاله بر اساس این مقدار است. تعداد نقاط  $k$  در نظر گرفته شده 1000 بوده و شعاع کره های مافین تین، با توجه به طول پیوند اتم ها  $R_{\text{MT}}(\text{In})=2.0\text{ au}$  و  $R_{\text{MT}}(\text{O})=1.6\text{ au}$  انتخاب شده اند. برای جداسازی حالت های ظرفیت از حالت های مغزی انرژی، مرز جدایی بین الکترون های ظرفیت و مغزی برابر  $-7.0\text{ Ry}$  در نظر گرفته شده است.

اثر افزودنیهای فوق به صورت نظری توسط گروه خودمان [2] بررسی شده است ولی تاکنون اثر ناخالصی فوق به صورت تجربی بررسی نشده است، و برای اولین بار است که در سطح جهان انجام می شود.

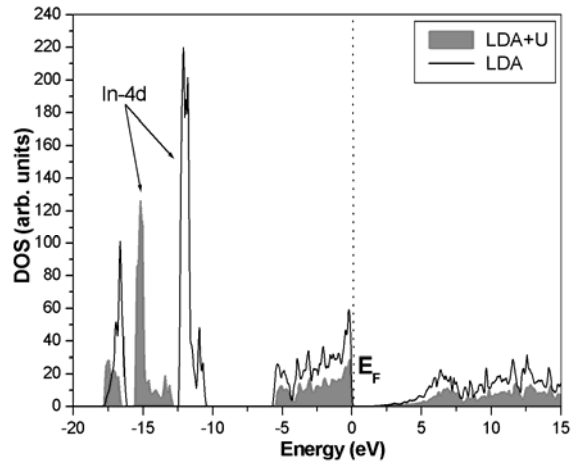
## 2- لایه نشانی به روش اسپری پایرولیز

در روش لایه نشانی اسپری پایرولیز، در ابتدا محلول اسپری و بستر آماده شده و در نهایت لایه نشانی با این روش انجام می شود. برای تهیه محلول اولیه از ترکیبات  $\text{N}_3\text{O}_9\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Y}(\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{In}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  استفاده شده است. در ابتدا محلول اکسید ایندیم به مقدار  $200\text{cc}$  تهیه شده و در داخل  $12\text{ cc}$  عدد بشر  $20$ ، در هر یک به اندازه  $15\text{ cc}$  ریخته می شود. در مرحله بعد افزودنیهای  $\text{Y}(\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{N}_3\text{O}_9\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  هر کدام با نسبت های اتمی  $0\%؛ 5\%؛ 10\%؛ 15\%؛ 20\%؛ 33\%$  به داخل شش عدد بشرافزوده می شوند. برای آماده سازی محلول شفاف و بدون ذرات حل نشده، به مدت نیم ساعت با استفاده از آهنربای یک سانتیمتری به هم زده می شوند. لایه نشانی در دمای  $500$  درجه سانتیگراد و با آهنگ اسپری  $10\text{ cc}$  بر دقیقه از فاصله  $36$  سانتیمتری و با فشار گاز حامل  $3\text{ bar}$  انجام شده است. برای مشخصه یابی ساختاری نمونه ها طیف XRD از آنها تهیه شده است. در نهایت برای اندازه گیری خواص اپتیکی، طیف اپتیکی تراگسلی و جذبی تمام نمونه ها در گستره بسامدهای فرابنفش تا مادون قرمز با استفاده از دستگاه طیف سنج UV-Vis اندازه گیری شده، که برای اختصار در این مقاله فقط طیف های جذبی با درصد ناخالصی  $15\%$  اتمی آورده شده است.

## 3- روش انجام محاسبات

محاسبات این مقاله با تقریب چگالی موضعی (LDA+U) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با نرم افزار Wien2k صورت گرفته است [7]. چندین روش برای تعیین  $U$  (پتانسیل هوبارد) وجود دارد که در اینجا ما از تصحیح خود بر هم کنشی (SIC) که توسط آنیسیموف

ناخالصی این مقدار تغییر می کند. نتایج بدست آمده توسط پراداپ و همکارانش با روش اسپری پیرولیز نشان می دهد که با افزایش دما از 300 تا 400 درجه سانتیگراد، گاف انرژی از 3.1 eV تا 3.7eV تغییر می کند [13]. به عبارتی به ازای افزایش هر 100 درجه سانتیگراد دما، گاف انرژی به اندازه 0.6 eV تغییر می کند. همانطور که در بالا توضیح داده شد، نتایج بدست آمده در این قسمت با استفاده از روش لایه نشانی اسپری پیرولیز در دمای 500 درجه سانتیگراد و دستگاه UV-Vis است. در شکل 2 تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی برای  $In_2O_3$ ،  $In_{1.85}Y_{0.15}O_3$  و  $In_{1.85}La_{0.15}O_3$  نشان داده شده است. گاف انرژی بدست آمده برای  $In_2O_3$  مقدار 4.1eV می باشد، که در توافق خوبی با نتایج پراداپ و همکارانش است. همانطور که در شکل 2- (a) نشان داده شده است، در اثر افزودن 15% اتمی Y به  $In_2O_3$  گاف انرژی از 4.1 eV به 4.3 eV افزایش می یابد. با توجه به شکل 2- (b) در اثر افزودن 15% اتمی La به  $In_2O_3$  گاف انرژی از 4.1 eV به 4.05 eV کاهش می یابد. دلیل افزایش و کاهش گاف انرژی، متفاوت بودن شعاع یونی In با Y و La می باشد. همانطور که در جدول 1 نشان داده شده است، در اثر افزودن ناخالصی های فوق، ثابت شبکه تغییر کرده، و با تغییرات ثابت شبکه، گاف انرژی نیز تغییر می کند. با توجه به تغییرات گاف انرژی، می توان خواص حسگری خوبی را برای این ترکیبات پیش بینی کرد.



شکل 1: چگالی حالت های بدست آمده برای  $In_2O_3$  با استفاده از دو تقریب LDA و LDA+U.

اکسید ایندیم ساختار مکعبی داشته و متعلق به گروه فضایی  $Ia3(206)$  بوده و در سلول اولیه آن 80 اتم قرار دارد. در انجام این محاسبات، ابتدا ثابت شبکه و موقعیت های اتمی را نسبت به انرژی شبکه بهینه کرده، و نتایج ساختار نواری را با این پارامترهای جدید بدست آورده ایم. نتایج بدست آمده در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1: ثابت های شبکه محاسبه شده برای  $In_2O_3$ ،  $In_{1.5}La_{0.5}O_3$  و  $In_{1.5}Y_{0.5}O_3$  و مقایسه آنها با نتایج دیگران.

| ترکیبات               | در این کار | تجربی [10] | نظری [11] | نظری [1] |
|-----------------------|------------|------------|-----------|----------|
| $In_2O_3$             | 10.057     | 10.121     | 10.117    | 10.08    |
| $In_{1.5}Y_{0.5}O_3$  | 10.187     | -          | -         | -        |
| $In_{1.5}La_{0.5}O_3$ | 10.446     | -          | -         | -        |

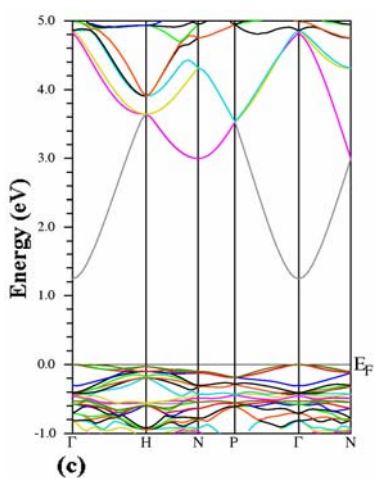
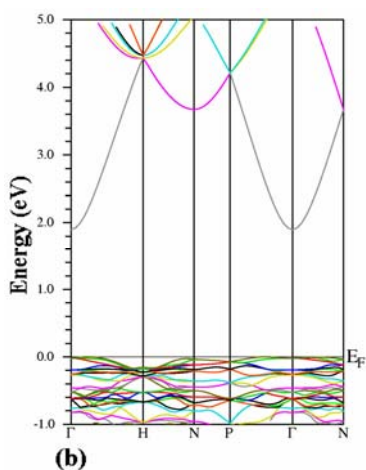
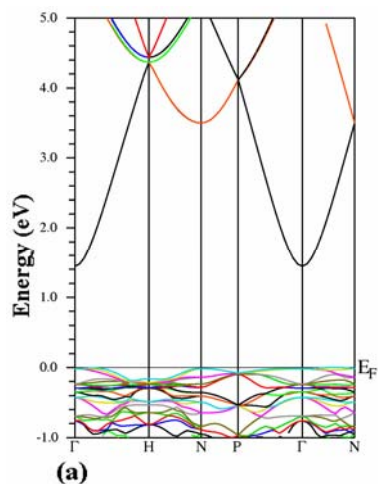
#### 4- نتایج

نتایج بدست آمده را در دو زمینه تجربی و محاسباتی (نظری) مورد بررسی قرار داده و با یکدیگر و با نتایج دیگران مقایسه می کنیم.

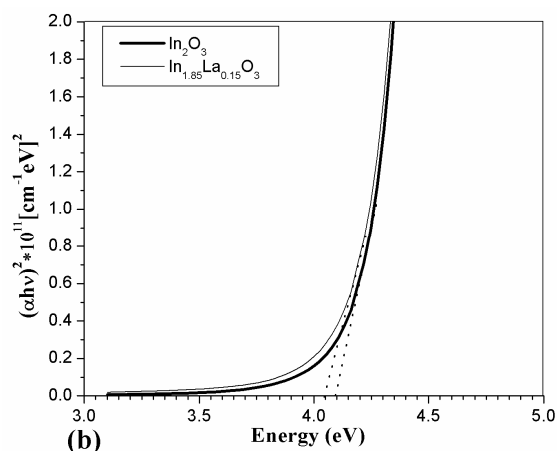
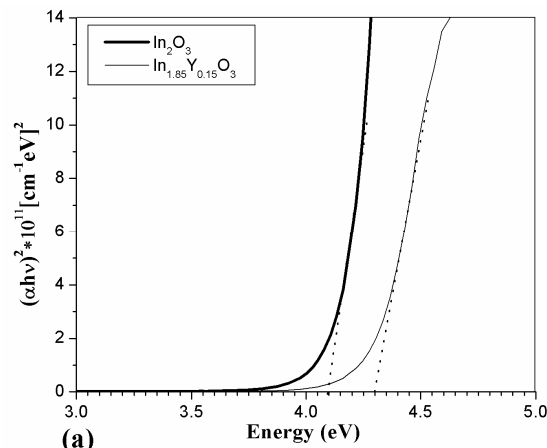
#### 4-1 - نتایج تجربی

لایه های نازک رسانای شفاف اکسید ایندیم، نیمرسانای نوع n بوده و یک گاف انرژی مستقیم اپتیکی در حدود 3.5-3.75eV دارد [12]. البته با افزایش دما و افزودن

افزودن La به  $\text{In}_2\text{O}_3$  گاف انرژی از 1.43 eV به 1.24 eV کاهش می‌یابد. جالب اینکه روند افزایش و کاهش گاف انرژی در دو روش تجربی و محاسباتی کاملاً یکسان بوده و در توافق کامل هستند.



شکل 3: ساختار نواری بدست آمده برای (a)  $\text{In}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{In}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  و (c)  $\text{In}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_3$ .



شکل 2: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی برای (a)  $\text{In}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  و (b)  $\text{In}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_3$  و مقایسه آنها با  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

#### 4-2- نتایج محاسباتی (نظری)

ساختار نواری بدست آمده از محاسبات نظریه تابعی چگالی با تقریب چگالی موضعی (LDA+U) برای  $\text{In}_2\text{O}_3$ ، در شکل 3 نشان داده شده است. در این شکل، انرژی صفر به عنوان بیشینه نوار ظرفیت در نظر گرفته شده است. با توجه به شکل 3-(a)، گاف انرژی مستقیم بدست آمده برای  $\text{In}_2\text{O}_3$  در نقطه  $\Gamma$ ، 1.43 eV است، که گاف انرژی محاسباتی بسیار مطلوبی نسبت به نتایج محاسباتی کارازهانف و همکارانش است [3] که مقدار 1.1 eV را برای این ترکیب بدست آورده‌اند. همانطور که در شکل 3-(b) نشان داده شده است، در اثر افزودن Y به  $\text{In}_2\text{O}_3$  گاف انرژی از 1.43 eV به 1.88

افزایش می‌یابد. با توجه به شکل 3-(c) در اثر

## 5- نتیجه گیری

## مراجع

- [1] Erhart, P., Klein, A., Egdel, R.G. and Albe, K., "Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap", **Phys. Rev. B** **75**, pp. 153205(1-4), 2007.
- [2] Kompany, A., Rahnamaye Aliabad, H. A. and Hosseini, S. M., "Effect of substituted IIIB transition metals on electronic properties of Indium Oxide by first-principle calculations", **Phys. stat. sol.(b)** **244**, pp. 619-628, 2007.
- [3] Karazhanov, S. Zh., Ravindran, P., Vajeeston, P., Ulyashin, A., Finstad, T. G. and Fjellvåg, H., "Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes", **Phys. Rev. B** **76**, pp. 075129(1-13), 2007.
- [4] Freeman, A. J., Poepelmeier, K. R., Mason, T. O., Chang, R. P. H. and Marks, T.J., "Chemical and thin film strategies for new transparent conducting oxide", **MRS Bulletin** **25**, pp. 45-51, 2000.
- [5] Odaka, H., Wata, S., Taga, N., Ohnishi, S., Kaneta, Y. and Shigesato, Y., "Study on electronic structure and optoelectronic properties of Indium oxide by first principles calculations", **Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36**, pp. 5551-5554, 1997.
- [6] Minami, T., "New n-type transparent conducting oxides", **MRS Bulletin** **25**, pp. 38-44, 2000.
- [7] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. and Luitz, J., Inst. f. Materials Chemistry, TU Vienna, <http://www.wien2k.at/>.
- [8] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyzyk, M. T., Sawatzky, G. A., "Density-functional theory and NiO photoemission spectra", **Phys. Rev. B** **48**, pp. 16929-16934, 1993.
- [9] Klein, A., "Electronic properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces", **Appl. Phys. Lett.** **77**, 2009-2011, 2000.
- [10] González, G. B., Cohen, J. B., Hwang, J. H., Mason, T. O., Hodges, J. P. and Jorgensen, J. D., "Neutron diffraction study on the defect structure of indium-tin-oxide", **J. Appl. Phys.** **89**, pp. 2550-2555, 2001; Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed., edited by D. R. Lide -CRC Press, Boca Raton, FL, 2004.
- [11] Skoulidis, N. and Polatoglou, H. M., "Modeling the structural properties and energies of transparent conducting oxides", **Sciencedirect, Thin Solid films** **515**, pp. 8728-8732, 2007.
- [12] Freeman, A.J., Poepelmeier, K. R., Mason, T.O., Chang, R.P.H. and Marks, T.J., "Chemical and thin film strategies for new transparent conducting oxides". **MRS Bulletin** **25(8)** pp.45-51, 2000.
- [13] Prathap, P., Subbaiah, Y.P.V., Devika, M. and Ramakrishna Reddy, K.T., "Optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by spray pyrolysis", **Materials Chemistry and Physics** **100**, pp. 375-379, 2006.

خواص الکترونیکی نانو ساختار اکسید ایندیم و اثر افزودنیهای ایتریم و لانتانیم بر آن با استفاده از دو روش اسپری پایرولیز و تقریب چگالی موضعی (LDA+U) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) مطالعه شده است. گاف انرژی بدست آمده از روش اسپری پایرولیز برای اکسید ایندیم، 4.1 eV است که در اثر افزودنیهای ایتریم و لانتانیم به ترتیب به 4.3eV و 4.05eV افزایش و کاهش می یابد. گاف انرژی بدست آمده از نظریه تابعی چگالی برای اکسید ایندیم، 1.43 eV است که در اثر افزودنیهای ایتریم و لانتانیم به ترتیب به 1.88eV و 1.24eV افزایش و کاهش می یابد. روند افزایش و کاهش گاف انرژی در دو روش تجربی و محاسباتی کاملاً یکسان بوده و در توافق کامل با نتایج دیگران است.

# The effect of Y and La dopants on electronical properties of indium oxide nanostructure by using spray pyrolysis method and first principles calculations

H. A. Rahnamaye Aliabad<sup>1,2</sup>, S. M. Hosseini<sup>1</sup>, M. M. Bagheri- Mohagheghi<sup>3</sup> and A. Youssefi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Physics department, Ferdwosi University, Mashhad

<sup>2</sup>Physics department, Tarbiat moallem university, Sabzevar

<sup>3</sup>Physics department, Damghan University of sciences, Damghan

<sup>4</sup>Par-E-Tavous Research Institute, Mashhad glaze Co., Mashhad

*Abstract- We have studied, the effect of Y and La on electronical properties of  $In_2O_3$  nanostructure by using two methods spray pyrolysis metod and Local density approximation (LDA+U )based on the density functional theory (DFT). Obtained energy gap for  $In_2O_3$  by spray pyrolysis is 4.1 eV so that the effect of Y and La increases and decreases band gap to 4.3 eV and 4.05 eV respetively. Obtained energy gap for  $In_2O_3$  by density functional theory (DFT) is 1.43 eV so that the effect of Y and La increases and decreses band gap to 1.88 eV and 1.24 eV respetively. The results of obtained is good agreement with others.*

*Keywords: nanostructure of  $In_2O_3$ , spray pyrolysis, density functional theory, energy gap*

*PACSNo: 82.30. Lp, 71.15.Mb*